

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001283942 A**

(43) Date of publication of application: **12.10.01**

(51) Int. Cl. **H01M 14/00**
H01L 31/04

(21) Application number: **2000092803**

(22) Date of filing: **30.03.00**

(71) Applicant: **HITACHI MAXELL LTD**

(72) Inventor:
KOJIMA KATSUNORI
KISHI FUMIHIKO
SEKIGUCHI TAKASHI
NISHIHARA SHOJI

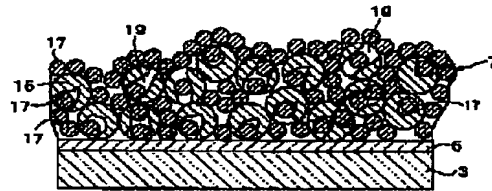
(54) PHOTOELECTRIC TRANSFER ELEMENT

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric transfer element that has increased carrying quantity of the sensitizing pigment by providing semiconductor layer of a larger surface area and thereby enables obtaining of a large photoelectric output.

SOLUTION: The photoelectric transfer element comprises at least an electrode coated with a semiconductor layer on one face, a counter electrode opposed to this semiconductor layer of the electrode, and an electrolyte layer disposed between the semiconductor layer of the electrode and the counter electrode. The semiconductor particle, forming the semiconductor layer, has fine holes and the semiconductor particle carries a sensitizing pigment on the outer surface and inside its fine holes.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-283942
(P2001-283942A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-92803 (P2000-92803)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 児島 克典

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 岸 文彦

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 100079555

弁理士 梶山 信是 (外1名)

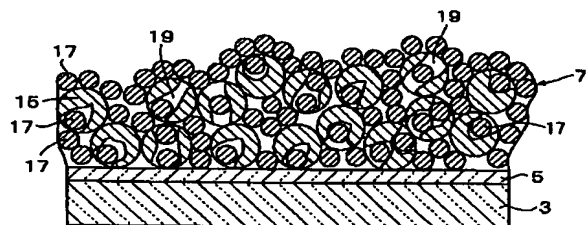
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 表面積の大きな半導体層を配設することで増感色素の担持量を増やし、その結果、大きな光電流出力を得ることができる光電変換素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層を有する光電変換素子において、前記半導体層を形成する半導体粒子が細孔を有し、該半導体粒子はその外表面及び前記細孔内に増感色素を担持している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層を有する光電変換素子において、前記半導体層を形成する半導体粒子は細孔を有し、該半導体粒子はその外表面及び前記細孔内に増感色素を担持していることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記細孔の内径は3nm～10nmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記半導体粒子の粒径は5nm～100nmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記半導体粒子の粒径は10nm～100nmの範囲内であることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項5】 前記半導体層の膜厚は0.1μm～100μmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記電解質層が、電解質溶液が含浸された多孔質支持体から構成されていることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項7】 前記多孔質支持体のポロシティーが30%～80%の範囲内であることを特徴とする請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項8】 前記多孔質支持体の厚さが1μm～1mmの範囲内であることを特徴とする請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項9】 前記多孔質支持体が濾過フィルタ、セバレータ又は不織布からなることを特徴とする請求項6～8に記載の光電変換素子。

【請求項10】 前記濾過フィルタは、ガラス繊維、ポリオレフィン類及びポリエステル類からなる群から選択される素材により形成されていることを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子。

【請求項11】 前記セバレータ又は不織布は、ポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリフェリレンスルフィド、ビニヨン（塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合物）、ポリイミド、ビニロン（アセタール化ポリビニルアルコール）からなる群から選択される少なくとも1種類の素材により形成されていることを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光電変換素子に関する。更に詳細には、本発明は増感色素の担持量を増大することにより高い光電出力を実現できる光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池はクリーンなエネルギー源として大きく期待されており、すでにpn接合型太陽電池などが実用化されている。一方、光励起状態の化学反応を利用して電気エネルギーを取り出す光化学電池は多くの研究者によって開発されているが、実用化に関して言えば、すでに実績の高いpn接合型太陽電池には遙かに及ばなかった。

【0003】 従来の光化学電池の中で、増感剤と電子受容体からなる酸化還元反応を利用したタイプが知られている。例えば、チオニン色素と鉄(II)イオンを組み合わせた系などがある。また、本多-藤嶋効果の発見以来、金属やその酸化物の光電荷分離を利用した光化学電池も知られている。

【0004】 半導体が金属と接触した場合、金属と半導体の仕事関数の関係によりショットキー接合ができるが、半導体と溶液が接している時も同様な接合ができる。例えば、溶液中に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 I^-/I_2 、 Br^-/Br_2 、ハイドロキノン/キノンの酸化還元系が含まれている時、n型半導体を溶液に浸けると半導体の表面付近の電子が溶液中の酸化剤へ移動し平衡状態に達する。その結果、半導体の表面付近は正に帯電し電位勾配が生じる。これにともない半導体の伝導帯および価電子帯にも勾配が生じる。

【0005】 酸化還元溶液に浸けた半導体電極の表面に光を照射すると、半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が吸収され、表面付近で伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生成する。伝導帯に励起された電子は上述した半導体の表面付近に存在する電位勾配により半導体内部へ伝達され、一方、価電子帯に生成された正孔は酸化還元溶液中の還元体から電子を奪う。

【0006】 酸化還元溶液に金属電極を浸して金属電極と半導体間で回路を作ると、正孔に電子を奪われた還元体は溶液中を拡散して金属電極から電子を受け取り、再び還元される。このサイクルを繰り返し、半導体電極は負極として、金属電極は正極としてそれぞれ働き、外部へ電力を供給することができる。したがって、光起電力は酸化還元溶液の酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との差になる。

【0007】 光起電力を大きくするためには、①酸化還元準位の低い、すなわち酸化力の強い酸化還元溶液を用いること、②酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との間に大きな差を作り出せる、すなわちバンドギャップの大きい半導体を用いることである。

【0008】 しかしながら、酸化還元溶液の酸化力があまり大きすぎると半導体自身の表面に酸化膜を形成し、光電流は短時間のうちにストップする。また、バンドギャップについては、一般にバンドギャップが3.0eV以下さらには2.0eV以下の半導体は光電変換の際に流れる電流により溶液中に溶解しやすい問題がある。例

えば、 $n\text{-Si}$ は水中の光照射で表面に不活性な酸化物被膜を形成し、 $n\text{-GaAs}$ や $n\text{-CdS}$ は酸化的に溶解する。

【0009】これらの問題を解決するために、半導体に保護膜を被覆する工夫が試みられており、正孔輸送特性を有するポリピロールやポリアニリン、ポリチオフェンなどのp型導電性高分子を半導体の保護膜に使用する工夫が提案されている。しかしながら耐久性に問題があり、せいぜい数日程度しか安定しなかった。

【0010】光溶解の問題を解決するために、バンドギャップが3 eV以上ある半導体の利用が考えられるが、強度のピークが2.5 eV付近にある太陽光を効率よく吸収するには大きすぎる。そのため、太陽光のうち紫外部しか吸収できず、大部分を占める可視域を全く吸収せず、光電変換効率は極めて低くなる。

【0011】可視光域の有効利用とバンドギャップの大きな半導体の光安定性を両立させるために、半導体のバンドギャップより小さい長波長側の可視光を吸収する増感色素を半導体に担持させた色素増感太陽電池が知られている。従来の半導体を用いた湿式太陽電池と異なるところは、色素に光を照射して電子が励起され、励起電子が色素から半導体へ移動する光電荷分離過程である。

【0012】色素増感太陽電池は光合成と関連づけてとらえられることが多い。当初、色素としては光合成と同様にクロロフィルが考えられていたが、絶えず新しい葉緑素と交換される自然のクロロフィルと違い、太陽電池に用いる色素では安定性の面で問題があり、また、太陽電池としての光電変換効率も0.5%に満たないものであった。自然界の光合成の過程をそのまま模倣し、太陽電池を構成することは非常に困難である。

【0013】このように、色素増感太陽電池は、光合成からヒントを得て長波長の可視光を吸収しようというものであるが、実際には電子の伝導機構が複雑になったため、却って損失の増大が問題となった。固体の太陽電池では、光を吸収する層を厚くすれば吸収効率は上げることができる。しかしながら、色素増感太陽電池に関しては、半導体電極に電子を注入できるのは表面上の単分子層のみである。そのため無駄な光の吸収をなくすために、半導体表面上の色素は単分子層とすることが望ましい。

【0014】しかも励起された色素内の電子が効率的に半導体内に注入されるためには、半導体表面と化学的に結合していることが好ましい。例えば、酸化チタンに関しては、半導体表面と化学的に結合するために、色素にカルボキシル基があることなどが重要である。

【0015】この点に関して、重要な改善をしたのはFujihiraらのグループである。彼らはローダミンBのカルボキシル基が SnO_2 表面の水酸基とエステル結合することにより、光電流が従来の吸着法の10倍以上になったことを1977年に雑誌Natureに報告している。これ

は従来のアミド結合よりエステル結合の方が色素内で光のエネルギーを吸収した電子の存在する π 軌道が半導体の表面に近いためとしている。

【0016】しかしながら、半導体に電子を有効に注入できたとしても伝導帯内にある電子は、色素の基底準位と再結合する可能性や、酸化還元物質と再結合する可能性などがある。このような問題点があったため、電子注入について上記の改善に関わらず光電変換効率は低いままであった。

【0017】以上のように、従来の色素増感太陽電池の大きな問題点として、半導体表面に単層で担持された増感色素しか半導体へ電子を注入することができないことである。すなわち、これまで半導体電極によく用いられていた単結晶や多結晶半導体は、表面が平滑で内部に細孔を持たず、増感色素が担持される有効面積は電極面積に等しく、増感色素の担持量が少ない。

【0018】従って、このような電極を用いた場合、その電極に担持された単分子層の増感色素は最大吸収波長でも入射光の1%以下しか吸収できず、光の利用効率が極めて悪くなる。光捕集力を高めるために増感色素を多層にする試みも提案されているが、概して十分な効果が得られていない。

【0019】グレッツェル等は、このような問題を解決する手段として、酸化チタン電極を多孔質化し、増感色素を担持させ、内部面積を著しく増大させた（例えば、特許2664196号）。ゾル・ゲル法によりこの酸化チタン多孔質膜を作製し、膜のポロシティは約50%ほどであり、非常に高い内部表面積を有するナノ多孔性構造が形成されている。たとえば、8 μm の膜厚ではラフネスファクター（基板面積に対する多孔質内部の実面積の割合）は約720にも達する。この表面を幾何学的に計算すると、増感色素の濃度は $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ に達し、実に、最大吸収波長で入射光の約98%が吸収されることになる。

【0020】このグレッツェル・セルとも呼ばれる新しい色素増感太陽電池は、上述の酸化チタンの多孔質化による増感色素の飛躍的な担持量の増大と、太陽光を効率よく吸収しかつ半導体への電子注入速度が著しく速い増感色素の開発した点が大きな特徴である。

【0021】グレッツェルらは、色素増感太陽電池のためにビス（ビビリジル） Ru(II) 錯体を開発した。その Ru 錯体は一般式 $\text{シス-X}_2\text{ビス}(2, 2'\text{-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート})\text{Ru(II)}$ の構造を持つ。Xは Cl- 、 CN- 、 SCN- である。これらについて蛍光、可視光吸収、電気化学的および光酸化還元的挙動について系統的な研究が行われた。これらのうち、シス-（ジイソシアネート）-ビス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート） Ru(II) は、太陽光吸収剤および色素増感剤として格段に優れた性能を持つことが示された。

【0022】この色素増感剤の可視光吸収は、金属から配位子への電荷移動遷移である。また、配位子のカルボキシル基は表面のTi⁴⁺イオンに直接配位して、色素増感剤と酸化チタンの間に密接な電子的接触を形成している。この電子的な接触により、色素増感剤から酸化チタンの伝導帯への電子注入が1ピコ秒以下の極めて速い速度で起こり、その逆方向の酸化された色素増感剤による酸化チタンの伝導帯へ注入された電子の再捕獲はマイクロ秒のオーダーで起こるとされている。この速度差が光励起電子の方向性を生み出し、電荷分離が極めて高い効率で行われる理由である。そして、これがpn接合面の電位勾配により電荷分離を行うpn接合太陽電池との違いであり、グレッツェル・セルの本質的な特徴である。

【0023】グレッツェル・セルの構成はフッ素ドープした酸化スズの透明導電膜をコーティングした導電ガラス基板2枚の間に、酸化還元対を含む電解質溶液を封入したサンドイッチ型のセルである。ガラス基板の一方は、透明導電膜上にコロイド状の酸化チタン超微粒子から構成される多孔質膜を積層し、さらに増感色素を吸着させて作用電極としたものである。他方は、透明導電膜上に少量の白金をコーティングして対極としたものである。2枚のガラス基板の間にスペースを挟み、その間のごくわずかの隙間に毛細管現象を利用して電解質溶液を注入する。電解質溶液は、エチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒を使用し、ヨウ化テトラ-n-プロピルアンモニウムとヨウ素を溶質としたもので、I⁻/I³⁺の酸化還元対を含む。対極にコーティングされた白金はこの酸化還元対のI³⁺をI⁻に陰極還元する触媒作用がある。

【0024】グレッツェル・セルの動作原理は、基本的に従来の半導体を用いた湿式太陽電池と変わらない。ただし、グレッツェル・セルのような多孔質電極のどの部分においても光電荷分離応答が均一かつ効率的に行われるのは、主に電解質層が液体であるためである。すなわち、色素担持多孔質電極を溶液に浸すだけで溶液が均一に多孔質内に拡散し、理想的な電気化学的界面を形成できるからである。

【0025】しかし、このホール移動層が液層ということとは、太陽電池の安定性という観点からは好ましくなく、実際多くの場合、電池を作製しても電解質溶液の液漏れが他の電池構成要素の劣化に先行して起こり、太陽電池の性能を低下させてしまうことが知られている。グレッツェル・セルの実用化のためには、電解質を一例に挙げたように、グレッツェル・セルを構成する各要素について詳細な検討を加えていかなければならない。

【0026】グレッツェル・セルの大きな特徴は増感色素の担持量を飛躍的に増大させるために、超微粒子の酸化チタンを使って表面積を稼いだことにある。したがって、酸化チタンの表面積をより大きくすれば、増感色素の担持量も増え、その結果得られる光電流がより大きく

なると当然予想される。これまでに、表面積を大きくするために、酸化チタン薄膜の基板の表面を粗面化したり（例えば、特開平10-112337号公報参照）、酸化チタン薄膜にポリマーを添加して空孔を作ったりする方法（三木等、太陽/風力エネルギー講演論文集1998、147-150参照）が知られている。

【0027】しかし、前者の方法はチタン金属を陽極酸化する方法を採るため、酸化チタン薄膜は多孔質ではなく、その結果、超微粒子の酸化チタンからなる薄膜に比べ光電流が小さくなる。また、後者の方法は空孔制御できるなどの特徴はあるが、空孔径が大きすぎ、かえって色素担持量の減少を導いてしまっている。このように、従来の技術では、酸化チタンの超微粒子を使った薄膜より優れたものは発明されていない。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、表面積の大きな半導体層を配設することで増感色素の担持量を増やし、その結果、大きな光電流出力を得ることができる光電変換素子を提供することである。

【0029】

【課題を解決するための手段】前記課題は、少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層を有する光電変換素子において、前記半導体層を形成する半導体粒子は細孔を有し、該半導体粒子はその外表面及び前記細孔内に増感色素を担持している光電変換素子により解決される。

【0030】

【発明の実施の形態】酸化チタンの表面積をより大きくする一手段として、超微粒子の酸化チタンの一次粒子径を小さくすることが考えられる。本発明者らは、一次粒子径の小さい超微粒子の酸化チタンを使って、多孔質酸化チタン薄膜を作製し、色素担持量を測定したところ、確かに一次粒子径の大きいものより色素担持量は増加したものの、その増加分に比べ、得られる光電流はほとんど増加しないか、逆に減少してしまうという知見を得た。そしてさらに、この原因が、一次粒子径の小さい超微粒子酸化チタンを使った多孔質膜は、一次粒子径の大きなそれと比べ、表面積は増加したが、多孔質膜中の空孔径が減少したことにあることを突き止めた。すなわち、多孔質膜中の空孔径が小さくなると、電解質溶液中の酸化還元物質の移動が困難になるからである。

【0031】そこで、本発明者らは、多孔質膜中の空孔径を小さくすることなく、表面積を増加させることができれば、色素担持量の増大に応じて、得られる光電流も増加するような多孔質酸化チタン薄膜が作製できるのではないかと考え、鋭意研究を続けた結果、内部に細孔を有する適切な一次粒子径の酸化チタン粒子からなる多孔質薄膜を作製することで、従来の多孔質酸化チタン薄膜

よりも色素担持量が多く、その色素担持量に応じた光電流が得られることを発見し、本発明を完成させた。

【0032】本発明の光電変換素子とグレッツェル・セルとの相違点は、本発明の光電変換素子における半導体層を形成する半導体粒子はその内部に細孔を有し、該細孔内に増感色素を担持することができることである。グレッツェル・セルは半導体膜を半導体粒子のみで多孔質化したものであり、半導体粒子自体はその内部に細孔を有さず、中実のままである。従って、従来のグレッツェル・セルの増感色素担持量に比べて、本発明の光電変換素子の増感色素担持量は著しく大きい。このため、本発明の光電変換素子の光電流出力は従来のグレッツェル・セルの光電流出力よりも遙かに高い。

【0033】以下、図面を参照しながら本発明の光電変換素子の一例について具体的に説明する。図1は本発明の光電変換素子の一例の概要断面図である。図示されているように、本発明の光電変換素子1は、基板3の一方の表面に形成された電極5を有する。この電極5の一方の表面には色素増感半導体層7が形成されている。更に、この色素増感半導体層7に対峙して対電極9が存在する。対電極9は別の基板11の一方の表面に形成されている。色素増感半導体層7と対電極9との間には電解質層13が存在する。

【0034】基板3及び11としては、ガラス又はプラスチックなどを使用できる。プラスチックは可撓性なので、柔軟性を必要とする用途に適する。基板3は光入射側基板として機能するので透明であることが好ましい。一方、基板11は透明でも、不透明でもよいが、両側の基板から光を入射させることができるので、透明であることが好ましい。

【0035】基板3の一方の面に成膜される電極5は、金属そのものか、またはガラスもしくはプラスチック上に導電剤層を有するものである。好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、もしくは導電性の金属酸化物（インジウム-錫複合酸化物、フッ素をドーブした酸化錫等）が挙げられる。

【0036】電極5は、表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $50\Omega/\square$ 以下であり、より好ましくは $30\Omega/\square$ 以下である。下限に特に制限はないが、通常 $0.1\Omega/\square$ である。

【0037】電極5は、光透過率が高い程よい。好ましい光透過率としては50%以上であり、より好ましくは80%である。電極5としてはガラスもしくはプラスチック上に導電剤層を有するものが好ましい。電極5の膜厚は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。電極5の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合、均一な膜厚の電極膜を形成することが困難になる。一方、膜厚が $10\mu\text{m}$ 超の場合、光透過性が低下し、十分な光が色素増感半導体層7に入射されなくなる。透明電極5を使用する場合、光は色素増感半

導体層7が被着される側の電極5から入射させることが好ましい。

【0038】対電極9は光電変換素子1の正極として機能し、前記の色素増感半導体層7が被着される側の電極5と同義である。本発明における光電変換素子1の対電極9としては、光電変換素子1の正極として効率よく作用するために、電解質の還元体に電子を与える触媒作用を有する素材が好ましい。このような素材は例えば、金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、グラファイト、もしくは導電性の金属酸化物（インジウム-錫複合酸化物、フッ素をドーブした酸化錫等）などである。これらのうち、白金やグラファイトなどが特に好ましい。対電極9が配設される側の基板11は、対電極9の被着面側に透明導電膜（図示されていない）を有することもできる。この透明導電膜は例えば、前記の電極5と同じ材料から成膜することができる。この場合、対電極9も透明であることが好ましい。

【0039】図2は図1に示された光電変換素子1の基板3側に被着された色素増感半導体層7の部分拡大概要断面図である。図示されているように、色素増感半導体層7は、半導体粒子15と、この粒子に担持された増感色素17とから構成されている。増感色素17は半導体粒子15の外表面の他に、粒子内に形成された細孔19の内部にも担持される。半導体粒子15に増感色素17を担持させることにより、光電変換効率の高い光電変換素子を得ることができる。

【0040】色素増感半導体層7の膜厚は $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。色素増感半導体層7の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合には、十分な光電変換効果が得られない可能性がある。一方、膜厚が $100\mu\text{m}$ 超の場合には、可視光および近赤外光に対する透過性が著しく悪化するなどの不都合が生じるので好ましくない。半導体層7の膜厚の一層好ましい範囲は、 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であり、特に好ましい範囲は $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であり、最も好ましい範囲は $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。

【0041】半導体粒子15の粒径は一般的に、 $5\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ の範囲内であることが好ましい。半導体粒子15の粒径が 5nm より小さいと、色素増感半導体層7の空孔径が小さくなり、電解質溶液中の酸化還元物質の移動が困難になって、得られる光電流が低下してしまうからである。この観点から、色素増感半導体層7の空孔径は 5nm 以上であることが好ましく、半導体粒子15の粒径が 5nm より小さいと、色素増感半導体層7の空孔径が 5nm 未満になってしまう。また、半導体粒子15の粒径が 1000nm より大きくなると、半導体層7の表面積がそれほど大きくないため、十分な増感色素の担持量を得ることができず、その結果、得られる光電流も期待する程のものでないためである。半導体粒子

15の粒径の特に好ましい範囲は10nm～100nmである。

【0042】半導体粒子15の内部に形成される細孔19の内径は一般的に、3nm～10nmの範囲内であることが好ましい。細孔19の内径が3nmより小さいと、細孔内部へ増感色素を担持することが困難になる。一方、細孔19の内径が10nmより大きい場合、従来の細孔のない半導体粒子を使っても、10nm以上の空孔を色素増感半導体層7内に十分に作ることができるので、細孔を設ける意味が無くなる。細孔19の形状は不定形であり、貫通孔もあれば、窪み状の孔もある。従って、増感色素を収容するのに十分な形状と内容積を有する細孔であれば本発明の要件を満たすことができる。

【0043】なお、半導体粒子15内部の細孔19の内径や色素増感半導体層7の空孔径の測定は、窒素ガスやクリプトンガスの吸着・脱離等温曲線の測定結果から得ることができる。例えば、ASAP2010（マイクロメリックス社製）による測定で得られた細孔分布曲線から細孔径を求めることができる。

【0044】細孔19を有する半導体粒子15は、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマーを添加した半導体材料のゾル溶液から調製することからなる公知の方法を用いて生成することができる。半導体材料のゾル溶液は、金属塩を加水分解したり、アルコールと金属塩や金属との反応などによって得られる金属のアルコキシドを加水分解したり、金属のアルコキシドに溶解した金属塩を加水分解することからなる公知の方法によって調製される。例えば、チタンのアルコキシドとして、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアシルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムイソプロポキシオクチレンジグリコレート、チタニウムラクテートなどがあ

る。

【0045】半導体材料のゾル溶液に添加するポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマーはポリプロピレングリコールにエチレンオキサイドを付加したものが好ましい。特に、立体的に規則性を持って空孔を作ることができるABA型、AB型のブロック共重合体が好ましい。例えば、BASF社製のPluronicシリーズや三洋化成工業社製のニューボールPEシリーズなどが挙げられる。

【0046】半導体材料のゾル溶液の溶媒としては、金属塩や金属のアルコキシドと相溶性のある溶媒であれば何でもよく、単独でも混合物でも制限なく使用できる。例えば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、N-ヘキサノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリクレン、プロピレンジクロライドなどがある。特

に、急激な加水分解反応を抑えるために、非水系溶媒が好ましい。

【0047】上記の半導体材料のゾル溶液を加水分解して得られた半導体粒子を焼成することで、ポリ（アルキレンオキサイド）ブロックコポリマーを取り除き、細孔を有する半導体粒子を得ることができる。焼成温度の範囲は400℃～600℃が好ましい。400℃より低いと、ポリマーを完全に燃焼することができない恐れがある。600℃より高いと、半導体粒子の焼結が進行し、細孔が塞がってしまう問題が生じる。

【0048】このようにして得られた細孔を有する半導体粒子のスラリー液を公知慣用の方法（例えば、ドクターブレードやバーコータなどの使う塗布方法や、スプレー法、ディップコーティング法、スクリーン印刷法、スピンコート法など）により、電極5を有する基板3の表面に塗布し、その後、400℃～600℃の範囲内の温度で加熱焼結して多孔質な色素増感半導体層7を形成することができる。

【0049】半導体材料としては、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Crの酸化物、SrTiO₃、CaTiO₃のようなペロブスカイト、または、CdS、ZnS、In₂S₃、PbS、Mo₂S₃、WS₂、Sb₂S₃、Bi₂S₃、ZnCdS₂、Cu₂Sの硫化物、CdSe、In₂Se₃、WSe₂、HgS、PbSe、CdTeの金属カルコゲナイド、その他GaAs、Si、Se、Cd₂P₃、Zn₂P₃、InP、AgBr、PbI₂、HgI₂、BiI₃が好ましい。または、前記半導体から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合体、例えば、CdS/TiO₂、CdS/AgI、Ag₂S/AgI、CdS/ZnO、CdS/HgS、CdS/PbS、ZnO/ZnS、ZnO/ZnSe、CdS/HgS、CdS_x/CdSe_{1-x}、CdS_x/Te_{1-x}、CdSe_x/Te_{1-x}、ZnS/CdSe、ZnSe/CdSe、CdS/ZnS、TiO₂/Cd₂P₃、CdS/CdSeCd₂Zn_{1-x}S、CdS/HgS/CdSが好ましい。

【0050】半導体粒子15に担持させる増感色素17としては、従来の色素増感性光電変換素子で常用される色素であれば全て使用できる。このような色素は当業者に公知である。このような色素は例えば、RuL₂(H₂O)₂タイプのルテニウム-シス-ジアクア-ビビリジル錯体又はルテニウム-トリス(RuL₃)、ルテニウム-ビス(RuL₂)、オスニウム-トリス(OsL₃)、オスニウム-ビス(OsL₂)タイプの遷移金属錯体若しくは、亜鉛-テトラ（4-カルボキシフェニル）ポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体、フタロシアニンなどが挙げられる。有機色素としては、9-フェニルキサンテン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素、トリフェニルメタン系色素、テトラフェニルメタン系色素、キノン系色素、アゾ系色

素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素などが挙げられる。この中でもルテニウム-ビス(RuL₂)誘導体が好ましい。

【0051】図2に示されるような、細孔19を有する半導体粒子15へ増感色素17を担持させる方法は、例えば、増感色素を溶かした溶液に、半導体粒子層を被着させた電極付基板3を浸漬させる方法が挙げられる。この溶液の溶媒としては、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドなど増感色素を溶解可能なものであれば全て使用できる。また、浸漬方法として増感色素溶液に、半導体粒子層を被着させた電極付基板3を一定時間浸漬させている時に、加熱還流をしたり、超音波を印加したりすることもできる。半導体粒子15への色素担持後、担持せずに色素増感半導体層7に残ってしまった増感色素を取り除くために、アルコールで洗浄あるいは加熱還流したりするとよい。さらに、増感色素17が担持されていない半導体粒子15の部分がなくなりにするために、アルコール中にトブチルビリジンを溶かしておくことが好ましい。アルコール中にトブチルビリジンが存在すると、半導体粒子/電解質界面では、増感色素及びトブチルビリジンによって半導体粒子表面と電解質とをセパレートすることができ、漏れ電流を抑制することが可能なため、光電変換素子の特性を著しく向上させることができる。

【0052】半導体粒子15への増感色素17の担持量としては、 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ の範囲にあればよく、特に $0.1 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ が好ましい。増感色素17の担持量が 10^{-8} mol/cm^2 未満の場合、光電変換効率向上効果が不十分となる。一方、増感色素17の担持量が 10^{-6} mol/cm^2 超

【0053】本発明の光電変換素子1における電解質層13で使用される電解質としては、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質が溶媒中に含まれていれば、特に限定されないが、酸化体と還元体が同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。この明細書における、酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体及び還元体の形で存在する一対の物質を意味する。このような酸化還元系構成物質自体は当業者に公知である。本発明で使用できる酸化還元系構成物質は例えば、塩素化合物-塩素、ヨウ素化合物-ヨウ素、臭素化合物-臭素、タリウムイオン(III)-タリウムイオン(I)、水銀イオン(II)-水銀イオン(I)、ルテニウムイオン(III)-ルテニウムイオン(II)、銅イオン(II)-銅イオン(I)、鉄イオン(III)-鉄イオン(II)、バナジウムイオン(III)-バナジウムイオン(II)、マンガン酸イオン-過マンガン酸イオン、フェリシアン化物-フェロシアン化物、キノン-ヒドロキノン、フマル酸-コハク酸などが挙げられる。言うまでもなく、その他の酸化還

元系構成物質も使用できる。中でも、ヨウ素化合物-ヨウ素が好ましく、ヨウ素化合物としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨード、ビリジニウムヨード等のヨウ化4級アンモニウム塩化合物、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム等のヨウ化ジイミダゾリウム化合物が特に好ましい。

【0054】電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解しイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては水性溶媒及び有機溶媒の何れも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定するため、有機溶媒が好ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ガンマーブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキサシラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル化合物、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物が特に好ましい。

【0055】電解質層13としては、液体、固体、あるいは、ゲル状電解質のいずれも使用することができる。特に光電変換効率の向上には液体電解質が好ましい。また、液体電解質を多孔質支持体(図示されていない)に充填することにより、電解質溶液の漏液を完全に防止することができる。

【0056】このような目的に使用可能な多孔質支持体は例えば、濾過フィルター(メンブランフィルタ)あるいは一次電池や二次電池などに用いられるセパレーター又は不織布などを好適に使用できる。特に、多孔質支持体面に対し法線方向に貫通した空隙をもつ場合、多孔質支持体自体が酸化還元対の移動を阻害する作用が少ないため高い光電変換効率を得られる。

【0057】多孔質支持体として使用される濾過フィルターの材質としては、ガラス繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類などからなるものが好ましい。

【0058】多孔質支持体として使用されるセパレータ

ー又は不織布の材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリアミド類、ポリフェリレンスルフィド、ビニオン（塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体）、ポリイミド、ビニロン（アセタール化ポリビニルアルコール）などが好ましい。これらの材質のセバレーター又は不織布を単独でも、あるいは2種以上の材質のセバレーター又は不織布を複合化して使用することもできる。ここで、「複合化した不織布」とは、上記2種類の材料をブレンド後に溶融紡糸／延伸したブレンド延伸型不織布、または上記2種類の材料の一方を芯とし、他方がその周囲を被覆してなる複合繊維（コンジュゲート型繊維）を熱融着してなる芯鞘構造型の不織布である。例えば、芯成分に高融点のポリプロピレンを用い、鞘成分に低融点のポリエチレンを用いた熱融着タイプの不織布がよく知られている。

【0059】多孔質支持体の厚みは半導体層5と対電極8との面間隔で規定される。しかし、一般的に、多孔質支持体の厚みは、1mm以下が好ましい。多孔質支持体の厚みが1mm超の場合、電解質層7中の酸化還元対の移動距離が長くなり、酸化還元対を媒介とした電子の授受反応が律速となり光電変換効率が低下する。

【0060】半導体層5と対電極8との空間を無くすことは、多孔質支持体による保持機構の働かない電解質層7部分を無くすことになり、そのこと自体は液漏れ防止および信頼性向上につながる。しかしながら、半導体層5と対電極8との空間を無くすために、その組立工程において両極を互いに強く押しつけ合うことは、半導体層5および対電極8を機械的に破壊し、光電変換効率を低下させる要因となることもある。そのため、半導体層5と対電極8との間には少なくとも1μm以上の間隔を設け、前記半導体層5および対電極8の機械的破壊を防ぐことが好ましい。従って、半導体層5と対電極8との間に設ける多孔質支持体の厚みとしては1μm以上とすることが好ましい。

【0061】本発明の半導体層5と対電極8との間の電解質層7を構成するために使用される多孔質支持体は、半導体層5と対電極8との間に充填される電解液の酸化還元対の移動を妨げないばかりか、これら電解液を液漏れしないように保持しなければならない。従って、本発明の多孔質支持体は、光電変換素子の形成に必要な電解液の酸化還元対の移動を妨げず、しかも、液漏れを起こさないように電解液を保持するのに必要十分なポロシティー（気孔率）を有しなければならない。

【0062】このため、本発明の光電変換素子1における電解質層7を構成するために多孔質支持体を使用する場合、その多孔質支持体としては、ポロシティー（気孔率）が30%～80%の範囲内である多孔質素材を使用することが好ましい。ポロシティーが30%より小さい多孔質支持体を用いた場合、多孔質支持体が酸化還元対

の移動を妨げる効果が大きくなり、酸化還元対を媒介とした電子の授受反応が律速となり光電変換効率が低くなる。一方、ポロシティーが80%より大きい多孔質支持体を用いた場合、孔径が大きくなり、毛管作用による電解質溶液保持能力が低下し、十分な液漏れ抑制効果が得られなくなる。

【0063】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0064】実施例1

脱水エタノールに10wt%のニューボールPE-108（三洋化成工業社製）を溶解させた。次に、四塩化チタン0.01molをこの脱水エタノール溶液に添加し、激しく1時間攪拌し、酸化チタンのゾル溶液を調製した。酸化チタンのゾル溶液10gをシャーレに移し、シャーレを40℃に設定したオーブンに入れて、脱水エタノールが完全に無くなるまで放置した。シャーレに残った酸化チタンゲルを400℃で4時間焼成し、ニューボールPE-108を完全に除去した。得られた酸化チタンの粉末をSEMで観察した結果、粒径が約30nmであった。また、X線回折の結果から得られた酸化チタンはアナターゼ型であった。さらに、TEM観察と窒素ガスの吸着-脱離等温曲線から酸化チタン粒子の内部に8nmの細孔が作られていることを確認した。

【0065】ニューボール100（三洋化成工業社製）0.2mlを含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比=20/1）20ml中に上記の酸化チタン粒子を濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板（F-SnO₂, 10Ω/sq, 旭硝子製）上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、多孔質酸化チタン薄膜を備えた導電性ガラスを、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0066】前記のようにして得た半導体電極とその対電極とを電解質溶液に接触させて光電変換素子を構成した。この場合、対電極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。電解質溶液としては、テトラブロビルアンモニウムヨウダイド（0.5M）とヨウ素（0.04M）を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液（容量混合比=80/20）を用いた。

【0067】前記のようにして得られた半導体電極に担持された増感色素の担持量、および組み立てた光電変換素子の光短絡電流を下記の表1に示す。増感色素の担持量の測定は、増感色素が担持した半導体電極をアルカリ性のエタノール溶液に浸漬させて増感色素を溶出後、そ

10

20

30

40

50

のエタノール溶液の吸光度変化から算出した。また、光電変換素子の光短絡電流は、光照射時の電流-電圧特性から求めた。

【0068】比較例1

ノニボール100（三洋化成工業社製）0.2mlを含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比=20/1）20ml中に酸化チタン粒子（日本アエロジル社製、P25、平均粒径20nm）を濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板（旭硝子製、F-SnO₂, 10Ω/sq）上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板とともに、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸 *

	半導体層の 膜厚(μm)	色素担持量 (μmol/cm ²)	短絡光電流 (mA/cm ²)	
半導体				
実施例1	細孔あり	9.7	0.086	11.6
比較例1	細孔なし	9.9	0.032	4.5

【0071】実施例1と比較例1の色素増感半導体層の膜厚はほぼ同じであるにもかかわらず、色素担持量は実施例1の方が2.6倍多い。すなわち、酸化チタン粒子内部に細孔があるため、増感色素の担持量が多くなったことを示し、その結果、短絡光電流も色素担持量の増大に応じた増加を示した。

【0072】実施例2

脱水エタノールに10wt%のPluronic P-123（BASF社製）を溶解させた。次に、四塩化チタン0.01molをこの脱水エタノール溶液に添加し、激しく1時間攪拌し、酸化チタンのゾル溶液を調製した。この酸化チタンのゾル溶液50mlに厚さ1mmの導電性ガラス基板（F-SnO₂, 10Ω/sq, 旭硝子製）を浸漬後、5mm/minの速さで導電ガラスを引き上げた。続いて、40℃に設定したオープンに入れて、脱水エタノールを飛ばした後、450℃で30分間焼成した。この浸漬-焼成を繰り返して得られた酸化チタンの膜厚は2.3μmであった。得られた酸化チタン薄膜の表面をSEMで観察した結果、粒径が約15nmの酸化チタン粒子からなることを確認した。また、X線回折の結果から得られた酸化チタンはアナターゼ型であり、さらに、TEM観察と窒素ガスの吸着-脱離等温曲線から酸化チタン粒子の内部に6nmの細孔が生成されていることを確認した。

【0073】上記の多孔質酸化チタン薄膜が堆積した導電ガラスを[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。このようにして得た半導体電極を実施例1と同様な方法で光電変換素子を組み立てた。前記と同様な方法で半導体電極に担持された増感色素の担持量、および組み立てた光電変換

* 漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。このようにして得た半導体電極を用いて、実施例1と同様な方法で光電変換素子を組み立てた。

【0069】前記の実施例1及び比較例1で得られた各光電変換素子における、半導体電極に担持された増感色素の担持量、および組み立てた光電変換素子の光短絡電流を測定した。増感色素の担持量の測定は、増感色素が担持した半導体電極をアルカリ性のエタノール溶液に浸漬させて増感色素を溶出後、そのエタノール溶液の吸光度変化から算出した。また、光電変換素子の光短絡電流は、光照射時の電流-電圧特性から求めた。測定結果を下記の表1に示す。

【0070】

【表1】

素子の光短絡電流を測定した。半導体電極に担持された増感色素の担持量は0.038μmol/cm²、光電変換素子の光短絡電流は6.4mA/cm²であった。

【0074】実施例3

脱水エタノールに10wt%のPluronic P-123（BASF社製）を溶解させた。次に、チタニートライソプロポキシド0.05molをこの脱水エタノール溶液に添加し、激しく1時間攪拌し、酸化チタンのゾル溶液を調製した。実施例2と同様に、この酸化チタンのゾル溶液50mlに厚さ1mmの導電性ガラス基板（F-SnO₂, 10Ω/sq, 旭硝子製）を浸漬後、5mm/minの速さで導電ガラスを引き上げた。続いて、80℃に設定したオープンに入れて、1時間放置後、450℃で30分間焼成した。この浸漬-焼成を繰り返して得られた酸化チタンの膜厚は1.6μmであった。得られた酸化チタン薄膜の表面をSEMで観察した結果、粒径が約20nmの酸化チタン粒子からなることを確認した。また、X線回折の結果から得られた酸化チタンはアナターゼ型であり、さらに、TEM観察と窒素ガスの吸着-脱離等温曲線から酸化チタン粒子の内部に8nmの細孔が生成されていることを確認した。

【0075】上記の多孔質酸化チタン薄膜が堆積した導電ガラスを[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。このようにして得た半導体電極を実施例1と同様な方法で光電変換素子を組み立てた。前記と同様な方法で半導体電極に担持された増感色素の担持量、および組み立てた光電変換素子の光短絡電流を測定した。半導体電極に担持された増感色素の担持量は0.025μmol/cm²、光電変換素子の光短絡電流は5.3mA/cm²であった。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体粒子内部に細孔を生成し、半導体粒子の外表面だけでなく、粒子の細孔内部にも増感色素を担持させることにより、色素増感半導体層全体の増感色素担持量が増大され、その結果、非常に高い光電流出力を示す光電変換素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換素子の一例の概要断面図である。

【図2】図1に示された光電変換素子の部分拡大概要断面*

* 面図である。

【符号の説明】

1 本発明の光電変換素子

3, 11 基板

5 電極

7 色素増感半導体層

9 対電極

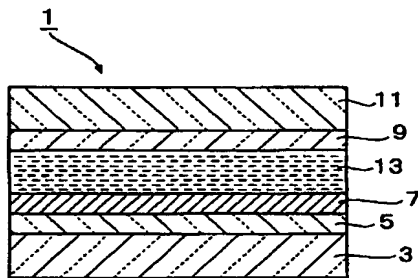
13 電解質層

15 半導体粒子

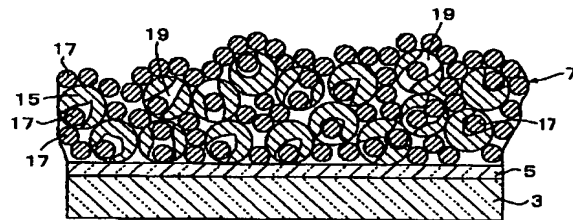
10 17 増感色素

19 細孔

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 関口 隆史

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA19 HA20

5H032 AA06 AS16 CC11 CC16 EE04

EE07 EE08 EE16 HH01 HH04